

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月 3日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-235582

出 願 人

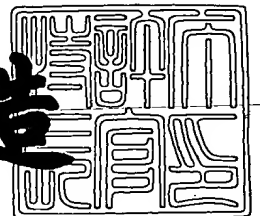
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2001年 5月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3041525

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2000-083

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 29/14

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 二宮 暎之

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 俊雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 岩本 淳

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 宮下 副武

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 将史

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジトリメチロールプロパンの回収方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩基性触媒下、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを蒸留により回収した後の蒸留釜残からジトリメチロールプロパンを回収するに際し、該蒸留釜残に酸および／又はヒドロキシアミン塩を添加することを特徴とするジトリメチロールプロパンの回収方法。

【請求項 2】 酸と共にアルコール類、多価アルコール類およびヒドロキシルアミン塩からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物を添加する請求項 1 に記載のジトリメチロールプロパンの回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トリメチロールプロパン（以下、TMP と称す）製造する際に副生するジトリメチロールプロパン（以下 d i - TMP と略す）を回収する方法に関するものである。d i - TMP はポリアクリレート、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン、アルキッド樹脂、合成潤滑油等の原料として有用である。

【0002】

【従来の技術】

TMP は工業的に塩基性触媒下、ノルマルブチルアルデヒド（以下、NBD と称す）とホルムアルデヒドとのアルドール縮合及び交叉カニッツアロ反応によって製造される（米国特許第 3, 0 9 7, 2 4 5 号等）。d i - TMP は TMP を製造する際の副生物として生成し、これを回収することにより得られている。

すなわち、NBD とホルムアルデヒドとの反応生成液を濃縮後または濃縮せずに溶媒を用いて抽出することで実質的に蟻酸ソーダを含まない TMP 抽出液（粗 TMP）が得られる。これを高真空下の蒸留で精製すると、蒸留釜残中には TMP が 1 ～ 1 0 %、d i - TMP が 2 0 ～ 5 0 % 含まれている。

特開昭47-30611号には、この釜残から酢酸エチルを用いた晶析でd i-TMPを精製する方法が記載されている。また特開昭49-133311号には、ギ酸ソーダの存在下、水溶媒により晶析する方法が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

粗TMPの蒸留釜残からの再結晶操作でd i-TMPを得る際に、特開昭47-30611号のように、酢酸エチル等の有機溶媒を用いると高純度のd i-TMPを得ることができない。

また、特開昭49-133311号のように、水を用いた晶析方法では、蒸留釜残が着色している場合、着色成分をほとんど取り除くことができない。

本発明の目的は、TMP製造における粗TMPの蒸留釜残よりd i-TMPを分離回収する際に、着色成分を除去し、高純度のd i-TMPを得る方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、高純度のd i-TMPが得られない原因は、粗TMPの蒸留釜残中に含まれているTMP 2分子とホルムアルデヒドとの直鎖状ホルマール（以下、b i s-TMPと称す）が晶析により分離されないためであり、蒸留釜残に酸および／又はヒドロキシアミン塩を添加してb i s-TMPを分解することにより、高純度のd i-TMPが得られることを見出し、本発明に到達した。

【0005】

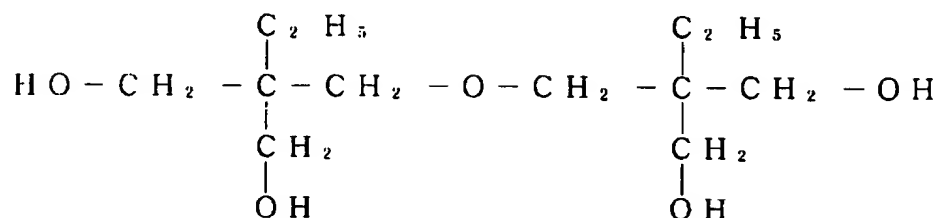
即ち本発明は、塩基性触媒下ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを抽出し、留去した蒸留釜残からジトリメチロールプロパンを回収するに際し、蒸留釜残に酸および／又はヒドロキシアミン塩を添加することを特徴とするジトリメチロールプロパンの回収方法である。

【0006】

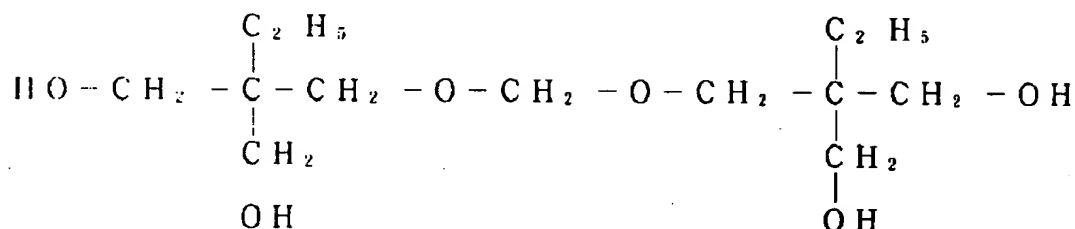
【発明の実施の形態】

本発明の製品であるジトリメチロールプロパン（d i - T M P）は化 1、ビストリメチロールプロパン（b i s - T M P）は化 2 で表される。

【化 1】



【化 2】



【0 0 0 7】

本発明での N B D とホルムアルデヒドとの反応液からの T M P の分離には、反応生成液を濃縮後または濃縮せずに、溶媒を用いて抽出することにより実質的に蟻酸ソーダを含まない T M P 抽出液（粗 T M P）が得られる。

T M P を抽出する際の溶媒としては、酢酸ブチル、酢酸エチル等の脂肪族エステル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン等の脂肪族ケトン、イソブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコールおよびシクロヘキサノール等のアルコール類、イソブチルアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド等のアルデヒド類などが挙げられ、これらの混合溶媒を用いることもできる。

N B D とホルムアルデヒドとの反応液から T M P を抽出して得られた粗 T M P を高真空下の蒸留で精製することで、T M P 製品と蒸留釜残とに分離され、この蒸留釜残から d i - T M P を回収する。

【0 0 0 8】

本発明では該蒸留釜残に酸および／又はヒドロキシアミン塩を添加して b i s - T M P の分解（以下、酸分解反応と称す）を行なう。

酸分解反応には塩酸、硫酸のような酸を使用できる。はじめに釜残中に含まれ

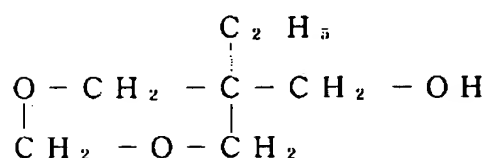
る塩を除去した場合であれば、リン酸、パラトルエンスルホン酸のようなやや弱い酸を用いることができる。また、硫酸ヒドロキシルアミン、塩酸ヒドロキシルアミンのようなヒドロキシルアミン塩を使用することもできる。

【0009】

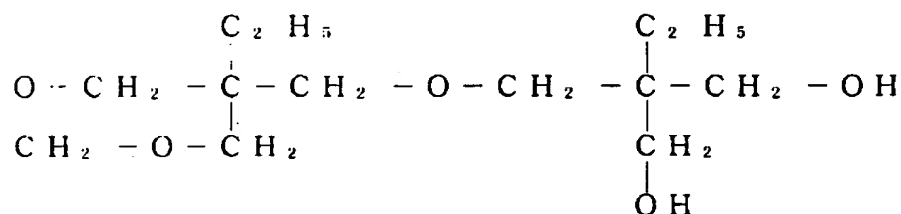
このように蒸留釜残を硫酸のような酸と反応させると bis-TMP を分解することができるが、副生成物として TMP 1 分子とホルムアルデヒド 1 分子とが反応した TMP 環状ホルマール (CMF) と di-TMP 1 分子とホルムアルデヒド 1 分子とが反応した di-TMP 環状ホルマール (CDF と称す) が新たに生成する。

この TMP 環状ホルマール (CMF) は化 3、また di-TMP 環状ホルマール (CDF) は化 4 で表される。

【化 3】



【化 4】



【0010】

この CDF は bis-TMP と同様、晶析による di-TMP との分離が困難である。しかし CDF は bis-TMP と異なり蒸留により di-TMP と容易に分離ができるが、CDF 生成の際に di-TMP が消費されるので、CDF の生成自体が di-TMP の回収率の低下につながる。

このため酸を添加する場合には、ホルムアルデヒド及びその誘導体を除去する試薬（分解生成物捕集剤）を添加して CDF の生成を抑制することが好ましく、ホルムアルデヒド及びその誘導体を除去する試薬としては、アルコール類、多価アルコール類およびヒドロキシルアミン塩が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

即ち本発明では酸分解反応時に分解生成物捕集剤として、酸と共にアルコール類、多価アルコール類およびヒドロキシルアミンからなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物を添加することが好ましい。

この分解生成物捕集剤には、例えば、アルコール類としてはメチルアルコール、エチルアルコール、多価アルコール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヒドロキシルアミン塩としては硫酸ヒドロキシルアミン、塩酸ヒドロキシルアミンが挙げられる。これらは一般的な工業製品のまま使用でき、更に精製する必要はない。

【 0 0 1 2 】

酸分解反応における酸および／又はヒドロキシアミン塩の使用量は、釜残に対し、0.2～10重量%、好ましくは0.3～1.0重量%である。分解生成物捕集剤は、釜残中に含まれるbis-TMPの1～30モル倍を用いる。酸分解反応は、20～180℃、好ましくは70～110℃で、1～20時間、好ましくは3～6時間、攪拌しながら行う。

なお、本発明において分解生成物捕集剤を用いる場合には、ホルムアルデヒド及びその誘導体がジメトキシメタン等となる。この生成物をより速やかに系外に抜き出すことが好ましい。このため酸分解反応を行いながら蒸留を行う方法が行われる。

【 0 0 1 3 】

酸分解反応終了後、中和、低沸成分の除去と、塩及びdi-TMPよりも高沸成分の除去をすることによって高純度のdi-TMPを得ることができる。

中和剤には、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基をそのまま水溶液にして用いる。

また中和操作は、中和剤を少量ずつ酸分解反応後の化合物に添加し、pH7になるまで行う。

【 0 0 1 4 】

低沸成分の除去は蒸留により行われる。低沸成分とはdi-TMPよりも沸点の低い成分で、主にCMFとTMPである。これらはdi-TMPよりもずっと

沸点が低いので容易に留去できる。留去時の温度は140～200℃、好ましくは150～180℃である。また圧力は670Pa以下、好ましくは130Pa以下である。

【0015】

塩及びdi-TMPよりも高沸成分の除去の方法としては、薄膜蒸留によりdi-TMPを留出させることが効率的である。薄膜蒸留をする時の温度は130～280℃、好ましくは160～250℃である。また、圧力は130Pa以下である。

【0016】

本発明では該酸分解反応混合物に溶媒を加えて晶析することにより、精製di-TMPを得ることもできる。

di-TMPを晶析する際の溶媒としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の脂肪族エーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の脂肪族エステル、アセトン、メチルイソブチルケトン等の脂肪族ケトン、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール等の脂肪族アルコールなどの有機溶媒が挙げられ、これらを単一、又は混合して使用する。

溶媒の使用量は、TMP回収後の釜残の0.5～10重量倍、好ましくは1～4重量倍である。溶媒の使用量がこの範囲よりも少ない時は、結晶品質が悪化するか、又は結晶が得られない。この範囲よりも多い時は溶媒回収負荷が大きくなることから工業的に不利となる。

【0017】

di-TMPの晶析操作は、先ず酸反応混合物と溶媒を透明な溶液が得られるまで加熱混合し、その後攪拌しながらゆっくりと冷却する。通常、60～80℃に加熱し、その後室温程度まで冷却する。より高収率で結晶を得るためには室温よりも低い温度、好ましくは0～1℃まで冷却する。得られた結晶を洗浄し、濾過、遠心分離等によって分離し、乾燥することで、高純度のdi-TMPが得られる。

なお、di-TMPの晶析時に発生する結晶洗浄液および乾燥時に回収される溶媒は晶析用の溶媒として使用できる。

【0018】

本発明ではTMPを留去した蒸留釜残に酸および／又はヒドロキシアミン塩を添加することによりbis-TMPが選択的に分解されるので、高純度のdi-TMPを容易に得ることができる。

また本発明では酸分解反応に分解生成物捕集剤を併用することによってCDFの生成を避けることができるため、di-TMPを高収率で得ることができる。

従って本発明にはTMPを留去した蒸留釜残に相当量のbis-TMPが含まれる場合にも高品質のdi-TMPを高収率で得ることができる。

【0019】

【実施例】

次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。但し本発明は、以下の実施例により何ら制限されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例における着色度はハーゼン色数（JIS K-0071-1）及びガードナー色数（JIS K-0071-2）により測定した。％およびppmは重量基準の数値である。

【0020】

製造例

特開平11-49708号に記載された方法により、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドよりTMPを合成した。反応終了後、低沸点である原料や副生物を回収、除去した後、粗TMPをフィルムエバポレーターで蒸留した。得られた釜残の組成は以下の通りであった。

TMP	7.7%
di-TMP	44.8%
bis-TMP	27.5%
その他の有機副産物	20.0%
塩	3000ppm
色（ガードナー色数）	1.0

【0021】

実施例1

50ml エルレンマイヤーフラスコに製造例の釜残10.0gと硫酸ヒドロキシルアミン3.0g、および水17.0gを入れ、90℃で3時間加熱攪拌し、酸分解反応を行った。反応終了後ガスクロマトグラフィー（以下GCと称す）で成分を調べた結果、di-TMPは全く分解されておらず、bis-TMP及びその他のdi-TMPに近い成分はすべて分解し、TMPなどの低沸成分へと変化していた。また、CDFは全く生成していなかった。これを飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した後、低沸および高沸成分を除去したところ、純度98%のdi-TMPを回収率80%で得た。

【0022】

実施例2

還流冷却器、磁気攪拌機を備えた1000mlの3つ口フラスコに製造例で得られた釜残201.3g、メタノール404.9g、および硫酸4.0gを入れ、メタノールが還流する程度で加熱攪拌しながら2時間酸分解反応を行った。このとき生成してくるジメトキシメタンを連続的に系外に除去した。反応終了後ガスクロマトグラフ（GC）で成分を調べた結果、bis-TMP及びその他のdi-TMPに近い成分は完全に分解していた。また、di-TMPとCDFの比は4.3対1であった。これを飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した後、低沸および高沸成分を除去したところ、純度98%のdi-TMPを回収率60%で得た。

【0023】

比較例1

機械攪拌装置を備えた500mlのビーカーに製造例で得られた釜残150gとメチルイソブチルケトン（MIBK）150gを加え、溶液が透明になるまで加熱攪拌した。これを攪拌しながら20℃まで約3時間ゆっくりと冷却した。得られた結晶をMIBK75gで洗浄した後、減圧乾燥した。これにより釜残中のdi-TMPとbis-TMPの約90%を回収した。得られた結晶66gを水13.2gに50℃で溶解し、攪拌しながら20℃までゆっくりと冷却した。得られた結晶を水66gで洗浄し、乾燥した。得られた結晶は30.9g、GC純度98%以上で、di-TMP回収率45%であった。

【 0 0 2 4 】

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明によりTMPを精製する際に生じる蒸留釜残に分解生成物捕集剤を添加しながら酸分解することにより、不純物を効果的に除去でき、高純度のdi-TMPが高収率で得られる。

本発明により着色成分を含まない高純度のdi-TMPを高収率で得ることができ、ポリアクリレート、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン、アルキッド樹脂、合成潤滑油等の原料として有効に用いられることから、本発明の工業的意義は大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】塩基性触媒下ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを抽出および蒸留により回収した後の蒸留釜残から高純度のジトリメチロールプロパンを高収率で回収する。

【解決手段】蒸留釜残に酸および分解生成物捕集剤を添加してホルマール化合物を分解した後、ジトリメチロールプロパンを回収する。

【選択図】 無

特 2000-235582

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-235582
受付番号	50000987611
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 8月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 8月 3日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社